

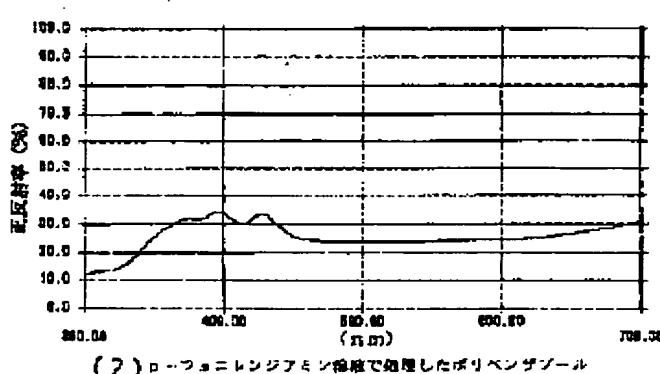
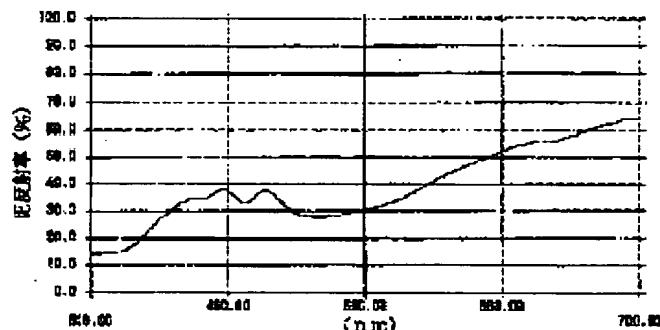
HEAT-RESISTANT AND FLAME-RETARDANT WOVEN OR KNIT FABRIC HAVING EXCELLENT RESISTANCE TO LIGHT

Patent number: JP2001172845
Publication date: 2001-06-26
Inventor: KUROKI TADAO
Applicant: TOYO BOSEKI
Classification:
 - international: D03D15/12; D01F1/10; D01F6/74; D04B1/16
 - european:
Application number: JP19990359553 19991217
Priority number(s): JP19990359553 19991217

Abstract of JP2001172845

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide woven or knit fabrics that has excellent resistance to light and high resistance to heat and is suitably useful as an industrial material, particularly suitable as a clothing material for heat-resistant suits and fireman uniforms.

SOLUTION: This light-resistant, heat-resistant and flame-retardant woven or knit fabric comprises a fabric at least partially including polybenzazole fibers to which a light-fastness agent, for example, an oxidation dye compound that can reduce the regular reflection factor of the fiber to <=30% in >=30% area in the wavelength range from 450 to 700 nm.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-172845
(P2001-172845A)

(43)公開日 平成13年6月26日(2001.6.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト [*] (参考)
D 0 3 D 15/12		D 0 3 D 15/12	Z 4 L 0 0 2
D 0 1 F 1/10		D 0 1 F 1/10	4 L 0 3 5
6/74		6/74	Z 4 L 0 4 8
6/94		6/94	Z
D 0 4 B 1/16		D 0 4 B 1/16	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O.L (全 6 頁)

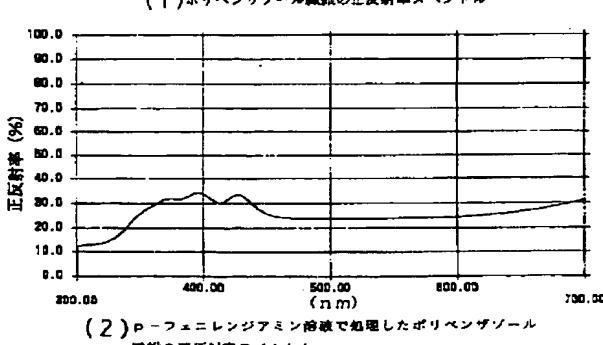
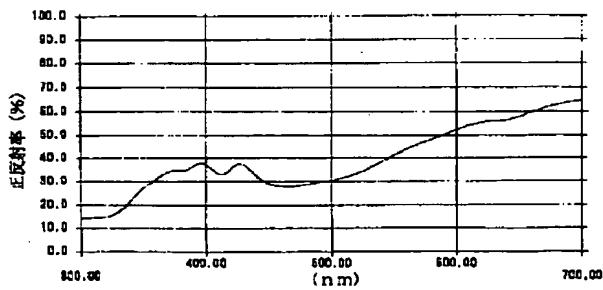
(21)出願番号	特願平11-359553	(71)出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22)出願日	平成11年12月17日(1999.12.17)	(72)発明者	黒木 忠雄 大阪市北区堂島浜2丁目2番8号 東洋紡 績株式会社本社内
		F ターム(参考)	4L002 AA06 AB01 AC00 EA04 FA01 4L035 BB04 BB06 BB09 EE07 EE14 FF01 FF10 HH03 JJ19 KK05 MG08 4L048 AA25 AA53 AA56 AB05 AC01 AC14 BA01 BA02 CA06 DA01 DA24

(54)【発明の名称】耐光性に優れた耐熱・難燃織編物

(57)【要約】

【課題】産業用資材、特に耐熱服や消防服素材に好適な耐光性の良好な耐熱・難燃織編物を提供する。

【解決手段】波長が450 nmから700 nmの間における30%以上の領域で、繊維の正反射率が30%以下となる酸化染料化合物、等の耐光剤を付与してなるポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に含むことを特徴とする耐光性に優れた耐熱・難燃織編物。



【特許請求の範囲】

【請求項1】波長が450nmから700nmの間における30%以上の領域で、繊維の正反射率が30%以下となる耐光剤を付与してなるポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に含むことを特徴とする耐光性に優れた耐熱・難燃織編物。

【請求項2】耐光剤が波長が450nmから700nmの間における10%以上の領域で、繊維の正反射率が20%以下となるものであることを特徴とする請求項1記載の耐光性に優れた耐熱・難燃織編物。

【請求項3】耐光剤が酸化染料化合物であることを特徴とする請求項1記載の耐光性に優れた耐熱・難燃織編物。

【請求項4】耐光剤が芳香族アミンからなる化合物あるいはフェノール類からなる化合物であることを特徴とする請求項1記載の耐光性に優れた耐熱・難燃織編物。

【請求項5】耐光剤が繊維に対し0.01~20.0重量%付与されてなることを特徴とする請求項1記載の耐光性に優れた耐熱・難燃織編物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は特に耐熱服あるいは消防服用の素材として好適な耐光性が著しく優れたポリベンザゾール繊維を含む耐熱・難燃織編物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、ポリベンザゾール繊維が現在市販されているスーパー繊維の代表であるバラアラミド繊維の2倍以上の強度と弾性率を持ち、また、限界酸素指数が6.8、分解温度が650°Cに達する高い耐熱性を有しているため、次世代のスーパー繊維として期待されている。

【0003】ところでポリベンザゾール重合体のポリ磷酸溶液から成型体を製造することは知られており、例えば、製造条件については米国特許5296185号、米国特許5385702号があり、水洗乾燥方法についてはW094/04726号、熱処理方法については米国特許5296185号にそれぞれ開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上述の如く工業資材として極めて好適な物性を有するポリベンザゾール成型体ではあるが、物理的なダメージを受けると、耐光性が低下、特に可視光領域の光に晒されると強度低下を招くといった欠点があった。物理的ダメージには、例えば折れ曲がり、または剪断力を受けた場合に生じるキンクバンドと呼ばれるものがある。キンクバンドは、例えば200倍の顕微鏡下で黒い縞として観察される。ポリベンザゾール繊維は、その高い耐熱性、難燃性から耐熱服あるいは消防服用の素材として期待されているが、織り加工工程や編み加工工程における物理的ダメージにより耐光性が低下するために、製造される耐熱服

や消防服の保管条件や使用条件に制限があり、耐光性に優れた織編物が望まれていた。そこで本発明者らは、軽量でありながら高強力・高弾性率、高耐熱性、且つ高耐光性の特に耐熱服あるいは消防服用に好適な織編物を得るべく、鋭意研究した結果次の発明を完成させた。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、波長が450nmから700nmの間における30%以上の領域で、繊維の正反射率が30%以下となる耐光剤を付

与してなるポリベンザゾール繊維を少なくとも一部に含むことを特徴とする耐光性に優れた耐熱・難燃織編物である。そして具体的には、耐光剤が波長が450nmから700nmの間における10%以上の領域で、繊維の正反射率が20%以下となるものであることを特徴とする上記記載の耐光性に優れた耐熱・難燃織編物、耐光剤が酸化染料化合物であることを特徴とする上記記載の耐光性に優れた耐熱・難燃織編物、耐光剤が芳香族アミンからなる化合物あるいはフェノール類からなる化合物であることを特徴とする上記記載の耐光性に優れた耐熱・難燃織編物、及び耐光剤が繊維に対し0.01~20.0重量%付与されてなることを特徴とする上記記載の耐光性に優れた耐熱・難燃織編物である。

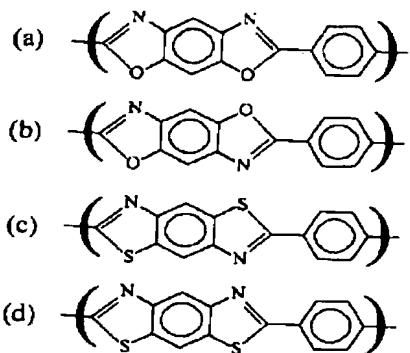
【0006】以下、更に本発明を詳述する。本発明におけるポリベンザゾール成型体とは、ポリバラフェニレンベンゾビスオキサゾール(PBO)ホモポリマー、及び実質的に85%以上のPBO成分を含みポリベンザゾール(PBZ)類とのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマーをいう。ここでポリベンザゾール(PBZ)ポリマーは、例えばWolf等の「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第4703103号(1987年10月27日)、

「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第4533692号(1985年8月6日)、「Liquid Crystalline Poly(2,6-Benzothiazole) Compositions, Process and Products」米国特許第4533724号(1985年8月6日)、「Liquid Crystalline Polymer Compositions, Process and Products」米国特許第4533693号(1985年8月6日)、Eversの「Thermooxidative-ly Stable Articulated p-Benzobisoxazole and p-Benzobisoxazole Polymers」米国特許第4539567号(1982年11月16日)、Tsaiらの「Method for making Heterocyclic Block Copolymer」米国特許第4578432号(1986年3月25日)等に記載されている。

【0007】PBZポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。モノマー単位は構造式(a)-(h)に記載されているモノマー単位から成り、更に好ましくは、本質的に構造式(a)-(c)から選択されたモノマー単位からなる。

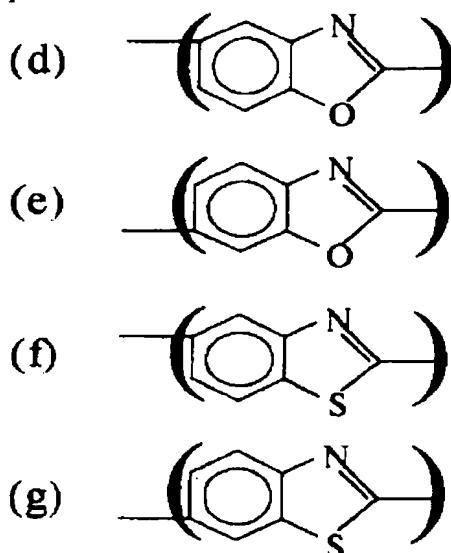
【0008】

【化1】



【0009】

【化2】



【0010】実質的にPBOからなるポリマーのドープを形成するための好適溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解し得る非酸化性の酸が含まれる。好適な酸溶媒の例としては、ポリ磷酸、メタンスルфон酸及び高濃度の硫酸或いはそれ等の混合物があげられる。更に適する溶媒は、ポリ磷酸及びメタンスルfon酸である。また最も適する溶媒は、ポリ磷酸である。

【0011】溶媒中のポリマー濃度は好ましくは少なくとも約7重量%であり、更に好ましくは少なくとも10重量%、最も好ましくは14重量%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドープ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は20重量%を越えることはない。

【0012】好適なポリマーやコポリマーあるいはドープは公知の手法により合成される。例えばWolfe等の米国特許第4533693号(1985年8月6日)、Sybert等の米国特許第4772678号(1988年9月20日)、Harrisの米国特許第4847350号(1989年7月11日)に

記載される方法で合成される。実質的にPBOからなるポリマーはGregory等の米国特許第5089591号(1992年2月18日)によると、脱水性の酸溶媒中での比較的高温、高剪断条件下において高い反応速度での高分子量化が可能である。

【0013】この様にして重合されるドープは押出部に供給され、押出口金から通常100°C以上の温度で吐出される。ポリマードープは十分な延伸比(SDR)を得るため、米国特許第5296185号に記載されたように十分な長さのドローゾーン長が必要で、かつ比較的高温度(ドープの固化温度以上で糸糸温度以下)の整流された冷却風で均一に冷却されることが望ましい。ドローゾーンの長さ(L)は非凝固性の気体中で固化が完了する長さが必要であり大雑把には単孔吐出量(Q)によって決定される。良好な繊維物性を得るにはドローゾーンの取り出し応力がポリマー換算で(ポリマーのみに応力がかかるとして)2g/d以上が必要である。

【0014】ドローゾーンで延伸されたポリマーは次に抽出(凝固)浴に導かれる。張力が高いため、抽出浴の乱れなどに対する配慮は必要でなく如何なる形式の抽出浴でも良い。例えばファンネル型、水槽型、アスピレータ型あるいは滝型などが使用出来る。抽出液は磷酸水溶液や水が望ましい。最終的に抽出浴においてポリマーが含有する磷酸を9.0%以上、好ましくは9.5%以上抽出する。本発明における抽出媒体として用いられる液体に特に限定はないが好ましくはポリベンザゾールに対して実質的に相溶性を有しない水、メタノール、エタノール、アセトン等である。また抽出(凝固)浴を多段に分離し磷酸水溶液の濃度を順次薄くし最終的に水で水洗しても良い。さらに該繊維束を水酸化ナトリウム水溶液などで中和し、水洗することが望ましい。

【0015】耐光剤の付与方法として、先ず成型物製造工程ライン上で付与する方法が挙げられる。この場合は、重合完了後で且つ押出直前のドープ、または製造工程に於いて押出口金からドープを押し出した後凝固浴突入以降から乾燥浴に突入以前の任意の位置であれば何れの箇所でもよい。付与の方法としては一般的な方法を用いると良いが下記に限定される物ではない。例えば、押出ドープに付与するには、2軸混練り装置上で重合完了後のポリベンザゾールと耐光剤が均一になるまで混練りした後押出紡糸する方法、凝固剤に予め耐光剤を溶かしておき、そこに通常組成のドープを導き凝固せしめる方法、水洗工程や中和工程通過途中やその前後に於いて、耐光剤を含んだ水溶液や有機溶剤に溶かした溶液を、浸漬法やキスロール法、ガイド法又はローラー上で成型体に噴霧して付与する方法などがある。また、成型物を製造後、例えば染色加工、等の後加工時に耐光剤を付与する方法も採用できる。

【0016】ポリベンザゾール成型体内部には多数のキャビラリーと呼ばれる微細な穴が存在しており、乾燥前

成型体の水分はこのキャビラリー中にある。しかもこの穴は互いにつながっており外部から内部まで通じている。従って、この連通したキャビラリーを利用して物質移動が可能となり外部の耐光剤を内部まで導くには溶剤抽出(凝固)後乾燥前の段階で耐光剤を付与することが望ましい。実際、凝固浴から乾燥工程突入以前に耐光剤を付与する場合の浸漬時間は0.1秒以上好ましくは0.5秒以上、最も好ましくは1秒以上あれば何秒でも十分量の耐光剤を付与することが出来るが、必要以上に浸漬時間が長すぎると生産コストが高くなり好ましくない。

【0017】付与する耐光剤としては、空気を含む酸化剤で酸化し発色する酸化染料化合物、芳香族アミンからなる化合物あるいはフェノール類からなる化合物が挙げられるが、それに限定されるものではない。酸化染料とは、染料に当たっては酸化して合成した色素を用いるものではなく、酸化によって色素を生成する中間物を用いるもので、厳密には酸化染料を生成する塩基であり、酸化塩基とも称されるものである。芳香族アミンからなる化合物あるいはフェノール類からなる化合物としては、アニリン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、ナフトール、およびそれらの誘導体、およびそれらの酸性塩化合物などが挙げられる。一般に、この様な化合物は固体または液体であるため、ドープに直接添加する時以外は、溶剤に溶解させ使用する。溶かす溶剤としては、水、磷酸水溶液などの水溶液、エタノール、メタノール、エチレングリコールなどのアルコール類、アセトンなどのケトン類など、耐光剤と相溶性を有し且つ纖維中に浸透するものであれば何でも良い。その溶液を次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素、塩化鉄(iii)、亜硝酸ナトリウム、空気などで耐光剤の酸化・縮合を促進させ、使用することも可能である。耐光剤は着色し、ポリベンザゾール成型体と反応あるいは吸着し、次の水洗工程でも脱落し難くなる。環境、安全性、廃液処理を考慮し、溶剤に水を使用する場合は、溶解性が高く、空気だけで簡単に酸化・発色するフェニレンジアミン化合物が最も好ましい。また、2種類以上の酸化染料化合物の同時添加も可能である。種類の異なる酸化染料化合物を併用すると、酸化・発色する速度が著しく速くなる場合があり、違った効果が得られる。

【0018】ポリベンザゾール成型体への拡散浸透を考えると、耐光剤溶液濃度はできるだけ高濃度が望まれるが、不必要に高濃度付与すると、付与重量分率分の強度低下を惹起するし、洗净工程からの廃液負荷が大きくなる。また、耐光剤溶液への浸漬もできるだけ長時間が望まれるが、設備コストが問題となる。ポリベンザゾール試料形態により耐光剤溶液濃度、耐光剤溶液への浸漬時間の最適化が必要であるが、通常耐光剤濃度が0.01

重量%から20重量%の溶液に10分以内、好ましくは5分以内、更に好ましくは1分以内、更には30秒以内浸漬することにより処理可能である。

【0019】水洗後、100°C以上、通常300°C内で乾燥(熱処理)することによりキャビラリー間の連結が失われ耐光剤は容易に纖維内部に固定できる。熱処理後の強度は35g/d以上であり、熱処理によるポリマーへの悪影響を少ないものとすることも肝要である。

【0020】本発明の成型体が有効な耐光性を示す条件として、第1に成型体は、波長が450nmから700nmの間における30%以上、好ましくは80%以上、

更に好ましくは95%以上の領域で、成型体の正反射率が30%以下となる耐光剤が付与されていることが肝要である。また、波長が450nmから700nmの間における10%以上、好ましくは30%以上の領域で、成型体の正反射率が20%以下となる耐光剤が付与されていることであり、具体的な耐光剤として例えば酸化染料に特徴的な黒、紫、褐色系統の色に着色することが望ましい。図1に未処理のポリベンザゾール纖維の正反射率スペクトルと、酸化染料物質p-フェニレンジアミンで処理したポリベンザゾール纖維の正反射率スペクトルを示す。

【0021】第2に熱処理による強度低下を極力低減させ得る耐光剤を使用することが重要である。ポリベンザゾール纖維に耐光剤を付与した後、例えば100°Cから350°C程度の高温下での乾燥処理を行うが、その際耐光剤を付与したがために大幅な強度低下が見られると、ポリベンザゾール纖維固有の優れた物性を維持することができなくなる。従ってかかる観点からも耐光剤を選定することが重要であり、具体的には上述の耐光剤が推奨される。第3に適量の耐光剤を成型体内部に含んでいることが望ましい。好ましくは重量%にして0.01以上20.0以下、最も好ましくは0.5%以上10.0%以下の分量を含有していることが重要である。耐光剤の含有率は、未処理成型体と耐光剤処理成型体の一定の長さ、面積あるいは体積あたりの重量差で確認できる。

【0022】纖維内部においての耐光剤化合物の化学的な存在状態や作用については明確には分かっていない。着色による遮光性と、長い共役系をもち、酸化還元電位の小さい酸性染料の電子供与性あるいはラジカル捕捉性、あるいはポリマーとの反応、配位による安定化と推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

【0023】得られた耐光性に優れるポリベンザゾール纖維から、公知の方法により、クリンプ付与加工並びに切断加工を経てポリベンザゾール短纖維を得ることができる。その加工方法としては、ポリベンザゾール纖維の強度が非常に高いために特開平7-292533号公報や特開平8-144132号公報に記載された方法が推奨されるがこれに限定されるものではない。得られたボ

リベンザゾール短纖維を用いて、公知の紡績方法により紡績糸を得ることができるが、その際、目的に応じてポリベンザゾール以外の短纖維を混合することができる。混合される短纖維としては、バラアラミド纖維、メタアラミド纖維、ポリイミド纖維、ポリアミドイミド纖維、ポリベンズイミダゾール纖維、メラミン纖維などが上げられるが、限界酸素指数（LOI）が25以上の纖維が好ましい。ポリベンザゾール短纖維は、非常に高い耐熱性及び難燃性を有するために、ポリベンザゾール短纖維の混合比率が5%以上であれば、優れた耐熱性及び難燃性を発揮することが可能である。得られたポリベンザゾール紡績糸から、公知の平織物、綾織物、朱子織物、丸編物、たて編物加工などによって耐光性に優れた耐熱・消防服用織編物を得ることができる。製織、製編加工において、ポリベンザゾール纖維を含む紡績糸と他の耐熱・難燃纖維と混合、すなわち交織あるいは交編加工を行うことも可能である。

【0024】以下、本発明で使用した測定方法を述べる。

<可視反射スペクトルの測定方法>紫外・可視分光光度計として、日立U-3500形自記分光光度計を使用した。超高感度ホトマルR928検出器を備えた60°積分球装置の反射試料設置場所に角度付き（10°）スペーサーを付け、厚みが3mm以上の成型体サンプルの鏡面側を隙間なく付け、正反射スペクトルを測定した。試料設置面に酸化アルミニウムの副白板を取り付け、得られる反射スペクトルを正反射率100%とし、試料の正反射率のスペクトルを得た。細い纖維試料は長さ5mm以下に切断し、8t/cm²以上の圧力で2分以上、3mm以上の均一な厚みにプレス成形し、試料に供した。詳細な測定条件は以下の通りである。

測定波長：300nm～700nm

スキャンスピード：600nm/min

スリット（可視）：5.00mm

ホトマル電圧：自動制御

PbS感度：2

【0025】<耐光性の評価方法>耐光性の評価は、光暴露の前後での織物の強力を測定することで評価した。光暴露試験はアトラス社製水冷キセノンアーク式ウェザーメーター（型式C135A）を用いた。金属フレームに成型体を巻き付けて装置にセットし、内側フィルターガラスに石英、外側フィルターガラスにポロシケート、タイプSを使用し、放射照度0.35W/m²（at 340nm）、ブラックパネル温度83±3°C、試験槽内湿度50±5%の条件下にて100時間連続運転を行った。

【0026】<強力の測定方法>織物の強力測定は、JISL1096のラベルドストリップ法により行った。

【0027】

【実施例】以下、更に実施例を示すが本発明はこれらの

実施例に限定されるものではない。

【0028】<実施例1>米国特許第4533693号に示される方法によって得られた、30°Cのメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24.4dL/gのポリバラフェニレンベンゾピスオキサゾール14.0重量%と五酸化リン含有率83.17%のポリ磷酸からなる紡糸ドープを紡糸に用いた。ドープは金属網状の濾材を通過させ、次いで2軸からなる混練り装置で混練りと脱泡を行った後、昇圧させ、重合体溶液温度を170°Cに保ち、孔数160を有する紡糸口金から170°Cで紡出し、温度60°Cの冷却風を用いて吐出糸条を冷却した後、ゴデットロールに巻き付け紡糸条速度を与え、温度を20±2°Cに保った20%の磷酸水溶液からなる抽出（凝固）浴中に導入した。引き続いて第2の抽出浴中イオン交換水で糸条を洗浄した後、0.1mol/Lの水酸化ナトリウム溶液中に浸漬し中和処理を施した後、40°C、5重量%のp-フェニレンジアミンの黒色水溶液に60秒間浸した。10秒間水洗した後、120°Cで120秒間乾燥させた。得られた纖維から、特開平7-292532に記載された方法によりカット長44mmのポリバラフェニレンベンゾピスオキサゾール（PBO）短纖維を製造した。得られたPBO短纖維と帝人（株）製テクノーラ短纖維（カット長51mm）を60/40（PBO短纖維/テクノーラ短纖維）の比率で混綿し、通常のカード、練条、粗紡、精紡工程を経てPBO/テクノーラ混紡糸を製造した。得られた混紡糸の撚り係数は3.5、番手は20番手であった。得られた紡績糸からレピア織機を使用してたて糸90本/インチ、よこ糸50本/インチの織り密度の平織物を製造した。得られた織物の目付は175g/m²、厚み0.37mmであった。得られた平織物の耐光性を評価した結果を表1に示す。

【0029】<比較例1>米国特許第4533693号に示される方法によって得られた、30°Cのメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が24.4dL/gのポリバラフェニレンベンゾピスオキサゾール14.0重量%と五酸化リン含有率83.17%のポリ磷酸からなる紡糸ドープを紡糸に用いた。ドープは金属網状の濾材を通過させ、次いで2軸からなる混練り装置で混練りと脱泡を行った後、昇圧させ、重合体溶液温度を170°Cに保ち、孔数160を有する紡糸口金から170°Cで紡出し、温度60°Cの冷却風を用いて吐出糸条を冷却した後、ゴデットロールに巻き付け紡糸条速度を与え、温度を20±2°Cに保った20%の磷酸水溶液からなる抽出（凝固）浴中に導入した。引き続いて第2の抽出浴中イオン交換水で糸条を洗浄した後、0.1mol/Lの水酸化ナトリウム溶液中に浸漬し中和処理を施した後、120°Cで120秒間乾燥させた。得られた纖維を使用して実施例と同様の方法で同一規格のPBO/テクノーラ混紡糸織物を製造した。得られた織物の目付は170g/m²、厚み0.36mmであった。耐光評価を行った結果を同

じく表1に示す。

【0030】

* 【表1】

*

	初期強力(kgf/3cm)		耐光試験後(kgf/3cm)	
	たて方向	よこ方向	たて方向	よこ方向
実施例	180	112	105	58
比較例	172	115	40	23

【0031】上記表1より本発明の成型体は従来耐熱・難燃織物と比較して、極めて優れた耐光性を示すことがわかる。

※ 製造することができるため、産業用資材、特に耐熱服や消防服素材としての実用性を高め、利用分野を拡大する効果が大きい。

【0032】

【発明の効果】本発明によると耐光性の良好なポリベンザゾール繊維を含む耐熱・難燃織編物を工業的に容易に

【図面の簡単な説明】
【図1】正反射率スペクトル。(1)は耐光剤処理無しの場合。(2)は耐光剤処理した場合。

【図1】

